

OFGS File No.: P/3940-19

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Hoon CHUNG, et al.

Date: October 16, 2001

Serial No.: 09/929,457

Group Art Unit: ---

Filed: August 14, 2001

Examiner: ---

For: RESIN DISPERSION FOR CATIONIC ELECTRODEPOSITION AND CATIONIC ELECTRODEPOSITION COATING COMPOSITION INCLUDING THE SAME

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

SUBMISSION OF PRIORITY

**COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED
DOCUMENT**

**RECEIVED
FEB - 4 2002
TC 1700**

Sir:

In accordance with 35 U.S.C. §119, Applicant confirms the prior request for priority under the International Convention and submits herewith the following document in support of the claim:

Certified Korean Patent Application No. 2001-0033295
Filed June 13, 2001

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on October 12, 2001:

Respectfully submitted,

Max Moskowitz

Name of applicant, assignee or
Registered Representative

Signature

October 16, 2001

Date of Signature

MM:dej
Enclosure

Max Moskowitz

Registration No.: 30,576

OSTROLENK, FABER, GERB & SOFFEN, LLP

1180 Avenue of the Americas

New York, New York 10036-8403

Telephone: (212) 382-0700



2

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

RECEIVED

FEB - 4 2002

TC 1700

출원번호 :
Application Number

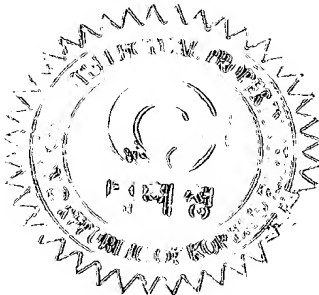
특허출원 2001년 제 33295 호
PATENT-2001-0033295

출원년월일 :
Date of Application

2001년 06월 13일
JUN 13, 2001

출원인 :
Applicant(s)

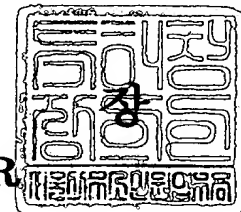
주식회사 디피아이
DPI CO., LTD.



2001 년 07 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2001.06.13
【발명의 명칭】	양이온 전착 수지 분산액 및 이를 포함하는 양이온 전착 도장 조성물
【발명의 영문명칭】	Resin Dispersion For Cationic Electrodeposition and Cationic Electrodepositable Coating Composition Including The Same
【출원인】	
【명칭】	주식회사 디피아이
【출원인코드】	1-1998-000756-1
【대리인】	
【성명】	박영우
【대리인코드】	9-1998-000230-2
【포괄위임등록번호】	2001-006518-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍종명
【성명의 영문표기】	HONG, Jong Myung
【주민등록번호】	580715-1048025
【우편번호】	431-086
【주소】	경기도 안양시 동안구 신촌동 무궁화마을 효성아파트 104동 1201호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정훈
【성명의 영문표기】	CHUNG, Hoon
【주민등록번호】	670927-1574211
【우편번호】	429-040
【주소】	경기도 시흥시 포동 13-3 태산아파트 101동 1511호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

백승재

【성명의 영문표기】

BAEK, Seung Jae

【주민등록번호】

680720-1251933

【우편번호】

440-200

【주소】경기도 수원시 장안구 조원동 881 수원 한일타운아파트
105동 1401호**【국적】**

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

송기명

【성명의 영문표기】

SONG, Ki Myong

【주민등록번호】

560410-1229411

【우편번호】

430-010

【주소】

경기도 안양시 만안구 안양동 진흥아파트 122동 404호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정
에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
박영우 (인)**【수수료】****【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

20 면 20,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

21 항 781,000 원

【합계】

830,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

전착 도료의 건조 도막이 납을 함유하지 않으며 에폭시-아크릭 복층 구조로서 고기능성을 발휘하고, 유기 용제 함량을 최소화하여 전착될 수 있는 양이온 전착 도장 조성물용 양이온 전착 수지 분산액 및 이를 포함하는 양이온 전착 도장 조성물이 개시되어 있다. 수성 매질에 분산된 수지상을 포함하는 양이온 전착 도장 조성물은 (a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 (c) 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 및 (d) 차단된 폴리이소시아네이트 경화제의 반응에 의해 제조된 양이온성 전착 수지를 필수적으로 함유한다. 이러한 양이온성 전착수지를 수성 매질에 분산시킬때 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트와 인산의 반응화합물을 함유시켜 양이온 전착 수지 분산액을 제조한다. 유기 용제는 양이온 전착 수지 분산액의 0.5 중량% 이하로 함유된다. 전착 도장하여 형성된 도막은, 내식성이 특히 우수하고 도막 외관, 내후성, 내황변성 및 경도 등의 면에서 도막 물성이 향상된다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

양이온 전착 수지 분산액 및 이를 포함하는 양이온 전착 도장 조성물{Resin Dispersion For Cationic Electrodeposition and Cationic Electrodepositable Coating Composition Including The Same}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<1> 본 발명은 양이온 전착 수지 분산액 및 이를 포함하는 양이온 전착 도장 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 건조 도막이 에폭시-아크릭 복층 구조로서 고기능성을 발휘하고 안료페이스트 조성물내에 납성분을 함유하지 않으며 유기 용제의 함량이 최소화된 양이온 전착 도장 조성물에 관한 것이다.

<2> 도장산업에 있어 전착도장은 붓도장이나 스프레이도장과 비교할 때 도료의 사용효율이 높고 부식에 대한 저항성이 매우 우수하며 물을 용제로 사용하므로 환경오염을 최소화 할 수 있어 자동차용 하도, 가전제품 및 산업 기계 등에 전세계적으로 광범위하게 사용된다. 오늘날 이용되고 있는 대부분의 에폭시계 양이온 전착도료는 아민류가 부가반응된 양이온성 에폭시수지와 차단된 폴리이소시아네이트로 구성되어 있으며, 최근 국내외의 양이온성 전착 도료용 수지의 연구는 환경문제와 관련된 저공해, 저독성 및 자원 절약형 도료 그리고 다양한 용도와 특성이 있는 고성능, 고기능성 고분자의 개발에 관심이 집중되고 있다.

- <3> 일반적으로 양이온 전착 도료 조성물은 수산기와 이소시아네이트기와의 가교반응을 촉진시키기 위하여 디부틸틴옥사이드(dibutyl tin oxide)와 같은 주석화합물과 내식성을 향상시키기 위한 방청 안료(anticorrosive pigment)로서 납화합물을 포함하고 있다. 그러나 이중 납화합물의 경우 전세계적으로 환경오염을 유발하는 물질로 사용규제 대상이 되고 있는데, 일본에서는 1996년 7월에 통산성의 가이드라인(guide line)을 근거로 자동차 공업회가 각자동차 업체에 자동차의 납(Pb) 사용량 감소에 관한 자주목표를 제시하는 [SHREDDER DUST]라는 자주 규제안을 만들어 납사용량을 줄이고 있다. 또한, 유럽(EU)의 경우 2003년 이후 사용 완료 차량의 처리에 관하여 유해물질(납, 카드뮴, 수은 등)을 함유하는 차량은 파쇄, 매립, 소각처리를 금지하는 법규제 동향이 있다.
- <4> 그러므로 전세계적인 환경오염규제 동향에 따라 전착 도료 조성물의 건조도막으로부터 납(Pb)과 같은 유해물질을 경감시키거나 제거하는 연구가 활발히 진행되고 있다.
- <5> 미합중국 특허 제5,908,912호(Kollah et al.)에서는 양이온 전착 도료 조성물의 반응 촉매로서 비스무스 화합물(Bimuth compound)과 아민을 함유한 카르복실산의 반응염(salt)을 안료페이스트에 촉매로 적용하여 건조도막 내에 납을 포함시키지 않고 있다. 또한 비스무스염(Bismuth salt)이 저장중 응집되는 문제점 및 비스무스 화합물을 양이온 전착도료 조성물에 도입하기 위하여 적용되는 산의 양이 많기 때문에 전착도료 조성물의 pH가 낮아진다는 문제점을 지적하고 있다.
- <6> 한편, 양이온 전착도료 조성물에서 유기 용제의 함량을 경감시키기 위한 연

구도 활발한데, 이 연구의 원동력이 된 것은 환경 보호를 목적으로 하는 유기 용제의 배출 규제이다. 유기 용제의 배출 규제와 관련된 대표적인 것으로는, 미국 환경청의 휘발성 유기 물질(VOC)규제와 독일의 대기정화법(TA-Luft)이 있다. 전자는 코팅제 중의 유기 용제량을 중심으로 가이드 라인(Guide line)을 설정하고 있고, 후자는 자동차 1대를 코팅하는데 필요한 코팅제로부터 배출되는 유기 용제량을 제한하고 있다. 그리고 전세계 CO₂ 배출량의 20%가 코팅 산업(유기 용제, 건조 오븐에 의한 연소 등)으로부터 발생된 것으로 코팅 산업은 환경오염의 주원인으로서 당연히 관리의 대상이 되고 있다. 현재 하도(Primer)용 전착 도장은 대부분 에폭시계 양이온 전착 도료가 사용되고 있는데, 유기 용제량이 다량 함유되어 있어 전착 탱크로부터 증발하여 작업장의 악취 문제가 제기되고 또한 이들 용제는 경화 건조시 유실되어 환경 오염 문제를 야기시킨다. 본인이 출원하고 등록한 미합중국 특허 제6,147,144호에서는 유기용제 함량을 최소화한 양이온 전착도료 조성물에 대한 기술내용이 언급되어 있다.

<7> 한편 에폭시계 양이온 전착 도료는 내식성, 부착성 등 물성면에서 우수한 점이 많으나 단점으로는 내후성, 내황변성 등의 물성이 부족하다는 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<8> 따라서, 본 발명의 목적은 상기의 양이온 전착 도료 조성물이 가지고 있는 문제점을 감안하여 건조 도막내에 납성분을 함유하지 않으며 유기 용제의 함량을 최소화하고, 내후성, 내황변성 등의 물성을 향상시키기 위해 전착 도장된 건조 도막이 에폭시-아크릭 복층 구조를 가질 수 있는 고기능성의 양이온 전착 도장 조성물을 제조할 수 있는 양이온 전착 수지 분산액 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<9> 본 발명의 다른 목적은 상기한 양이온 전착 도장 조성물이 납을 함유하지 않고도

전착 도장하는 데 적합하도록 해줄 수 있는 안료페이스트 조성물을 제공하는 것이다.

<10> 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 양이온 전착 수지 분산액 및 상기 안료페이스트 조성물을 사용하여 제조되는 양이온 전착 도장 조성물 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기한 본 발명의 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 (a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 40 내지 60 중량%, (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 5 내지 10 중량%, (c) 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1 내지 3 중량%, 및 (d) 차단된 폴리이소시아네이트 경화제 30 내지 50 중량%로부터 유기 용제의 존재 하에서 제조된 양이온성 전착 수지 35 내지 45 중량부;

<12> 탈이온수 55 내지 65 중량부;

<13> 중화제용 산 0.3 내지 1.5 중량부;

<14> 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트(manganese phosphate)와 산(acid)의 반응화합물 1 내지 5 중량부; 및

<15> 양이온성 계면활성제 0.5 내지 1 중량부를 혼합하여 제조된 수분산 용액을 포함하는 양이온 전착 수지 분산액을 제공한다.

<16> 상기한 양이온 전착 수지 분산액은

<17> (a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 40 내지 60 중량%, (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 5 내지 10 중량%, (c) 스티렌-알릴알콜 공중합

체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1 내지 3 중량% 및 (d) 차단된 폴리이소시아네이트 경화제 30 내지 50 중량%로부터 유기 용제의 존재 하에 양이온성 전착 수지를 제조하는 단계;

<18> 상기 양이온성 전착 수지 35 내지 45 중량부, 탈이온수 55 내지 65 중량부, 중화제 용 산 0.3 내지 1.5 중량부, 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트 (manganese phosphate)와 산(acid)의 반응화합물 1 내지 5 중량부 및 양이온성 계면활성제 0.5 내지 1 중량부를 혼합하여 수분산 용액을 제조하는 단계; 및

<19> 상기 수분산 용액으로부터 저비점의 유기 용제를 추출하여 제거하고 여과하는 단계를 포함하는 양이온 전착 수지 분산액의 제조 방법에 의해 얻어질 수 있다.

<20> 특히, 상기 양이온 전착 수지 분산액은 고형분의 함량이 30 내지 40 중량%이고, 평균 입자 크기가 60nm 이하인 것이 바람직하다. 또한 양이온 전착 수지 분산액 내에는 유기 용제가 0.5 중량% 이하로 함유된 것이 바람직하다.

<21> 본 발명의 다른 목적은 (a) 안료분쇄 비이클 15 내지 30 중량% (b) 방청안료 (anticorrosive pigment) 2 내지 6 중량% 및 (c) 디부틸틴옥사이드(dibutyl tin oxide) 0.7 내지 2.3 중량%를 포함하며 안료/안료분쇄 비이클의 고형분 비가 1/0.2 내지 1/0.45 인 안료페이스트 조성물에 의해 달성된다.

<22> 특히, 상기 안료 분쇄 비이클이 비스페놀 A의 폴리글리시딜에테르 25 내지 35 중량%, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 5 내지 12 중량%, 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제 8 내지 15 중량%, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 25 내지 40 중량%, 유기3급 아민산염 10 내지 20 중량% 및 탈이온수 0 내지 5 중량%로부터 제조된

것이 바람직하게 사용되며, 더욱 바람직하게는, 상기 비스페놀A의 폴리글리시딜에테르는 에폭시 당량이 900 - 1200인 것을 적용하도록 한다.

<23> 또한 상기 방청안료로서는 납을 사용하지 않는 대신에 비스무스 하이드록사이드 (bismuth hydroxide), 비스무스 트리옥사이드(bismuth trioxide), 비스무스 옥사이드 (bismuth oxide), 알루미늄 트리-폴리포스페이트 하이드레이트(aluminium tri-polyphosphate hydrate) 및 마그네슘 알루미늄 하이드록사이드 카보네이트 하이드레이트(magnesium aluminium hydroxide carbonate hydrate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나가 바람직하게 사용된다.

<24> 본 발명의 또 다른 목적은 (a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 40 내지 60 중량%, (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 5 내지 10 중량%, (c) 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1 내지 3 중량%, 및 (d) 차단된 폴리아소시아네이트 경화제 30 내지 50 중량%로부터 유기 용제의 존재 하에서 제조된 양이온성 전착 수지 35 내지 45 중량부;

<25> 탈이온수 55 내지 65 중량부;

<26> 중화제용 산 0.3 내지 1.5 중량부;

<27> 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트(manganese phosphate)와 산 (acid)의 반응화합물 1 내지 5 중량부; 및

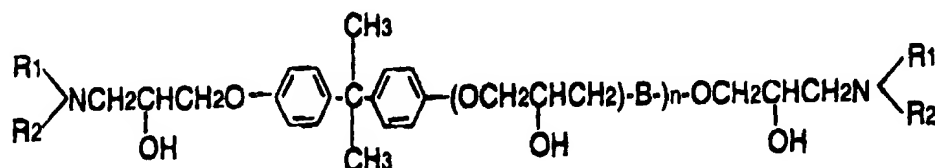
<28> 양이온성 계면활성제 0.5 내지 1 중량부를 혼합하여 제조된 수분산 용액 및 안료페 이스트 조성물을 포함하는 양이온 전착 도장 조성물에 의해 달성된다.

<29> 상기한 양이온 전착 도장 조성물을 제조하기 위하여

- <30> (a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 40 내지 60 중량%, (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 5 내지 10 중량%, (c) 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1 내지 3 중량%, 및 (d) 차단된 폴리이소시아네이트 경화제 30 내지 50 중량%로부터 유기 용제의 존재 하에 양이온성 전착 수지를 제조하는 단계;
- <31> 상기 양이온성 전착 수지 35 내지 45 중량부, 탈이온수 55 내지 65 중량부, 중화제 용 산 0.3 내지 1.5 중량부, 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트 (manganese phosphate)와 산(acid)의 반응화합물 1 내지 5 중량부 및 양이온성 계면활성제 0.5 내지 1 중량부를 혼합하여 수분산 용액을 제조하는 단계;
- <32> 상기 수분산 용액을 감압하에 상기 유기 용제 중 저비점의 유기 용제를 추출하여 제거하고 여과하여 양이온 전착 수지 분산액을 제조하는 단계; 및
- <33> 상기 양이온 전착 수지 분산액 및 안료페이스트 조성물을 혼합하는 단계를 포함하는 양이온 전착 도장 조성물의 제조 방법이 또한 제공된다.
- <34> 상기한 본 발명의 또 다른 목적은
- <35> 양이온 전착 수지 분산액; 및
- <36> (a) 안료분쇄 비이클 15 내지 30 중량% (b) 방청안료(anticorrosive pigment) 2 내지 6 중량% 및 (c) 디부틸틴옥사이드(dibutyl tin oxide) 0.7 내지 2.3 중량%를 포함하며 안료/안료분쇄 비이클의 고형분 비가 1/0.2 내지 1/0.45인 안료페이스트 조성물을 포함하는 양이온 전착 도장 조성물에 의해서도 달성된다.
- <37> 본 발명에 적용되는 양이온성 전착 수지는 전착 도장 조성물에서 주요 필름 형성

수지이다. 필름 형성 수지의 예가 미합중국 특허 제3,663,839, 제3,984,299호, 제3,947,338호, 제3,947,339호 및 제6,130,274호에 기재되어 있고, 폴리에폭사이드와 1급, 2급 또는 3급 아민과의 부가 반응물에 의하여 생성된 아미노기 함유 수지를 말한다. 폴리에폭사이드와 아민과의 부가 반응으로 형성된 양이온 전착 합성 수지의 예는 하기 구조식을 갖는 수지를 들 수 있다.

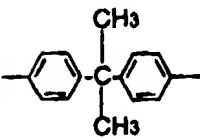
<38>



<39>

식 중, R₁, R₂, B는 하기와 같고, n은 3-4의 정수이다.

<40>

R ₁	R ₂	B
-CH ₃	-(CH ₂) ₂ OH	-[-(CH ₂) ₅ -C(=O)-O-]-(-CH ₂) ₅ -
-CH ₂ N-C(CH ₃) ₂ CH ₂ CH(CH ₃) ₂	R ₂ =R ₁	

<41>

N-메틸에탄올 아민

<42>

디케티민

<43>

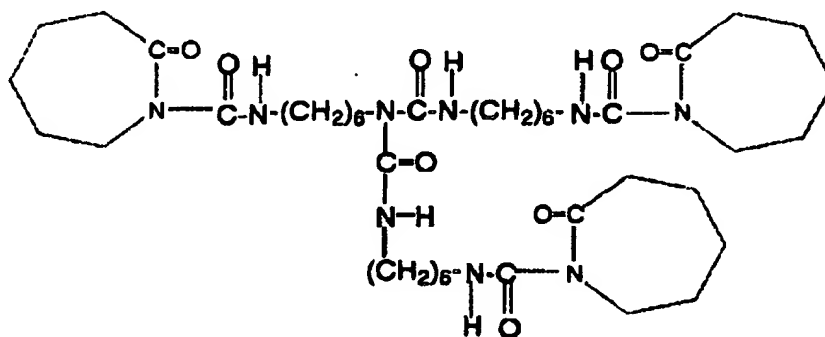
상기 아미노기 함유 양이온 전착 합성 수지의 사용량이 40 중량% 미만이면 기계적 물성이 취약해서 바람직하지 않고, 60 중량%를 초과하면 수분산액의 제조가 어려우므로 바람직하지 않다. 따라서, 아미노기 함유 양이온 전착 수지의 사용량은 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 45 내지 55 중량%이다.

<44> 또한, 다른 양이온 전착 수지로서는 부틸 아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 하이드록시 에틸 아크릴레이트, 스티렌, 메틸 메타 아크릴레이트, (N,N-디메틸)아미노에틸메타아크릴레이트 등으로 공중합된 아미노 그룹 함유 수지인 아크릭 양이온성 전착 수지를 들 수 있다.

<45> 상기 아크릭 양이온 전착 수지의 사용량이 5 중량% 미만이면 에폭시 아크릭 복층의 건조 도막을 얻을 수 없어 바람직하지 않고, 10 중량%를 초과하면 에폭시와 아크릭의 혼화성이 나오지 않아 표면 외관 및 광택에 영향을 주므로 바람직하지 않다. 따라서, 아크릭 양이온 전착 수지의 사용량은 5 내지 10 중량%, 바람직하게는 7 내지 9 중량%이다.

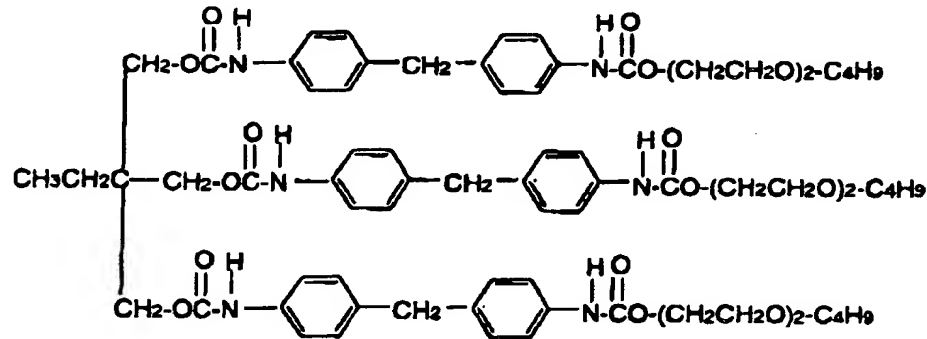
<46> 보통 이들 아미노 그룹 함유 수지는 차단된 폴리이소시아네이트 경화제와 함께 사용된다. 이소시아네이트는 완전히 차단되어 아미노기 함유 수지와 혼합되어지거나, 부분적으로 차단되어 수지 주쇄(backbone)와 반응할 수 있다. 차단된 폴리이소시아네이트 경화제의 예로서 하기 구조식을 갖는 화합물을 들 수 있다.

<47>



<48> 또는,

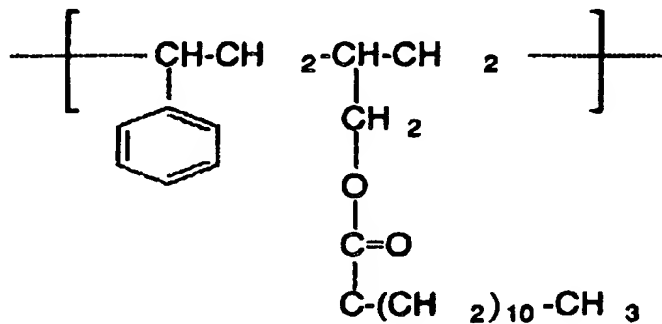
<49>



<50> 상기 차단된 폴리이소시아네이트 경화제의 사용량이 30 중량% 미만이면 연필 정도 및 내염수분무성 등의 물성 저하를 초래하여 바람직하지 않고, 50 중량%를 초과하면 수 분산액의 제조를 어렵게 하고 내충격성, 내굴곡성 등 물성 저하를 초래하므로 바람직하지 않다. 따라서, 차단된 폴리이소시아네이트 경화제의 사용량은 30 내지 50 중량%, 바람직하게는 35 내지 45 중량%이다.

<51> 특히, 본 발명의 조성물은 전착 도막 외관의 퍼짐성 향상, 핀홀(pin hole)성 및 크래터링(Cratering)성 개량을 위하여 스티렌-알릴알콜과 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 합성수지를 포함한다. 지방산 에스테르 합성 수지의 예로서는 하기의 구조식을 갖는 수지를 들 수 있다.

<52>



<53> 이들 지방산 에스테르 수지는 분자량(중량 평균 분자량)이 약 2000 내지 약 40,000이며, 바람직하게는 약 3000 내지 약 30,000이다. 이들 지방산 에스테르 수지의 사용량이 1 중량% 미만이면 전착 도막의 퍼짐성 향상, 핀홀성 및 크래터링성 개량에 영향을 주지 못하며, 3 중량%를 초과하면 연필 경도등 건조 도막의 기계적 물성의 저하를 초래하여 바람직하지 않다. 따라서, 지방산 에스테르 수지의 사용량은 1 내지 3 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 2.5 중량%이다.

<54> 이하, 본 발명에 따른 양이온 전착 도장 조성물의 제조 방법을 상세히 설명하기로 한다.

<55> 먼저, (a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 40 내지 60 중량%, (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 5 내지 10 중량%, (c) 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1 내지 3 중량% 및 (d) 차단된 폴리이소시아네이트 경화제 30 내지 50 중량% 를 저비점 유기 용제의 존재 하에 반응시켜 양이온성 전착 수지를 제조한다. 상기 저비점 유기 용제는 약 140℃ 이하의 비점을 가지며, 이러한 저비점 유기 용제의 예로서는 메틸이소부틸케톤, 크실렌, 톨루엔, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있다.

<56> 상기 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온 전착 합성 수지는 에폭시 수지, 폴리카프로락톤디올, 비스페놀 A 및 벤질 디메틸 아민을 사용하여 제조할 수 있다.

<57> 다음에, 상술한 방법에 따라 제조된 양이온성 전착 수지 35 내지 45 중량부, 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트와 산의 반응화합물 1 내지 5 중량부, 탈이온수 55 내지 65 중량부, 중화제용 산 0.3 내지 1.5 중량부 및 양이온성 계면활성제 0.5 내지 1.5 중량부를 혼합하여 수분산 용액을 제조하고, 상기 수분산 용액을 감압하에

서 가열하여 상기 유기 용제 중의 저비점 유기 용제를 추출하여 제거하도록 한다. 이를
여과하여 양이온 전착 수지 분산액을 제조하도록 한다.

<58> 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트와 산의 반응화합물은 이를 포함
하는 양이온 전착 도료 조성물이 전착 도장된 건조 도막내에서 내식성을 향상시키는 역
할을 하게 된다.

<59> 상기의 반응화합물을 제조시 중화를 위해 사용되는 산으로는 인산, 초산, 개미산,
락트산 및 설판산 중 어느하나 또는 그 이상을 적용할 수 있으며 이러한 반응화합물의
함량은 수분산된 양이온 전착 도장 조성물내에서 1 내지 5 중량부이며, 바람직하게는 2
내지 4 중량부가 되도록 하는 것이 적절하다. 이들 반응화합물의 함량이 1 중량부 미만
이면 전착도장된 건조도막의 내식성등 화학적 물성이 저하되며, 5 중량부를 초과하면 전
착 도장후 소부 건조시 경화 반응을 억제하여 건조 도막의 경화밀도를 저하시키므로 내
식성등 내화학적 물성과 기계적 물성의 저하를 초래한다.

<60> 수분산성 수지의 제조를 위한 중화제용 산의 사용시, 존재하는 아미노 그룹의 중화
율이 20 내지 100%이며, 바람직하게는 40 내지 70% 되도록 하는 것이 적절하다. 적절한
중화 방법에 의하면, 예를 들면, 포름산, 아세트산(빙초산), 락트산, 인산 등과 같은
산 중화제 및 계면활성제, 탈이온수, 망간포스페이트와 인산의 반응화합물 등을 넣고 고
속 교반에 의해 수분산시킴으로써 양호한 수분산성 수지를 얻을 수 있다.

<61> 이어서, 상기 저비점 유기 용제를 40~80℃의 온도에서 30 내지 90mmHg, 더욱 바
람직하게는 50 내지 70mmHg의 감압하에서 용제 추출(stripping)을 수행한다. 그러면,
상기 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지, 아미노기 함유 아크릭 양이온
성 전착 수지, 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방

산 에스테르 수지의 제조시에 포함되어 있는 140℃ 이상의 고비점 유기 용제는 잔류하게 되고, 메틸이소부틸케톤, 크실렌, 톨루엔, 메틸에틸케톤 등과 같은 저비점 유기 용제들은 제거된다.

<62> 이와 같이 용제 추출 공정을 수행하여 양이온성 전착 수분산 수지의 고형분을 20내지 60 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 40 중량%가 되도록 한 다음, 상기 수분산 수지를 규조토 여과하여 평균 입자 크기 60nm 이하이고, 유기 용제 함량을 최소화한 고기능성의 양이온 전착 도장 조성물용 양이온 전착 수지 분산액을 얻을 수 있게 된다.

<63> 이상에서는 양이온 전착 도장 조성물의 제1 성분인 양이온 전착 수지 분산액의 제조 방법을 설명하였고, 이하에서는 제2 성분인 안료페이스트 조성물의 제조 방법을 설명하기로 한다.

<64> 먼저, 비스페놀A의 폴리글리시딜에테르 25 내지 35 중량%, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 5 내지 12 중량%, 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제 8 내지 15 중량%, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 25 내지 40 중량%, 유기3급 아민산염 10 내지 20 중량% 및 탈이온수 0 내지 5 중량%로부터 제조된 양이온 전착 도장 조성물용 안료 분쇄 비이클을 제조하도록 한다.

<65> 상기 비스페놀A의 폴리글리시딜에테르의 사용량이 25 중량% 미만이면 내염수분무성, 내수성 등의 물성면에서 부족하여 바람직하지 않고, 35 중량%를 초과하면 도막의 경도 등 건조 도막의 기계적 물성 저하를 초래하여 바람직하지 않다. 따라서, 비스페놀A의 폴리글리시딜에테르의 사용량은 25 내지 35 중량%, 바람직하게는 27 내지 32 중량%이다.

<66> 상기 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 사용량이 5 중량% 미만이면

비스페놀A의 폴리글리시딜에테르 수지를 녹이는 공정이 불량하여 바람직하지 않고, 12 중량%를 초과하면 안료 분쇄 비이클로 제조된 도료의 안정성이 저하하여 바람직하지 않다. 따라서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트의 사용량은 5 내지 12 중량%, 바람직하게는 7 내지 10 중량%이다.

<67> 상기 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제의 사용량이 8 중량% 미만이면 도막의 경도 저하를 초래하여 바람직하지 않고, 15 중량%를 초과하면 도막의 경도 상승으로 인한 기계적 물성 저하를 초래하므로 바람직하지 않다. 따라서, 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제의 사용량은 8 내지 15 중량%, 바람직하게는 10 내지 13 중량%이다.

<68> 상기 에틸렌글리콜모노부틸에테르의 사용량이 25 중량% 미만이면 전착 도료의 안정성이 불량하여 바람직하지 않고, 40 중량%를 초과하면 유기 용제 함량이 증대되어 바람직하지 않다. 따라서, 에틸렌글리콜모노부틸에테르의 사용량은 25 내지 40 중량%, 바람직하게는 30 내지 35 중량%이다.

<69> 상기 유기3급 아민산염의 사용량이 10 중량% 미만이면 수용해성이 부족하여 바람직하지 않고, 20 중량%를 초과하면 내수성 등의 물성면에서 불량하므로 바람직하지 않다. 따라서, 유기3급 아민산염의 사용량은 10 내지 20 중량%, 바람직하게는 13 내지 16 중량%이다. 이 때, 상기 비스페놀A의 폴리글리시딜에테르는 에폭시 당량이 900 미만이면, 도막의 내화학적 물성인 내수성, 내염수분무성 등이 불량하고, 1200을 초과하면 도막의 외관 및 작업성이 불량하다. 따라서, 상기 비스페놀A의 폴리글리시딜에테르의 에폭시 당량은 900 내지 1200(중량 평균 분자량은 1400 내지 2800)인 것이 바람직하다.

<70> 안료페이스트 조성물은 상술한 방법에 따라 제조된 안료 분쇄 비이클과 카본블랙이

나 티타늄옥사이드등의 안료 성분 및 촉매로서 디부틸틴 옥사이드 그리고 내식 성능을 향상 시킬수 있는 방청 안료 등으로 구성된다.

<71> 상기의 안료페이스트 조성물에서 안료 분쇄 비이클의 사용량은 15 내지 30 중량%, 바람직하게는 17 내지 25 중량%이다. 상기 안료 분쇄 비이클의 사용량이 15 중량% 미만이면 안료페이스트 조성물이 저장중 점도가 상승하여 저장안정성이 취약해지며 30 중량%를 초과하면 저장안정성은 향상되나 양이온 전착 도장 조성물의 건조도막의 내수성 및 내화학적 물성 등의 저하가 초래된다. 또한, 상기의 안료 페이스트 조성물에서는 건조도막의 내식성을 향상시키기 위하여 비스무스 하이드록사이드 비스무스 트리옥사이드, 비스무스 옥사이드 같은 비스무스 화합물과 알루미늄 트리-폴리포스페이트 하이드레이트, 마그네슘 알루미늄 하이드록사이드 카보네이트 하이드레이트 등과 같은 방청 안료를 사용할수 있다. 상기의 방청 안료의 사용량은 2 내지 6 중량%, 바람직하게는 3 내지 5 중량% 이다. 방청 안료의 사용량이 2 중량% 미만이면 양이온 전착 도장 조성물의 건조도막의 내식성이 저하되고 6 중량%를 초과하면 안료페이스트의 점도가 상승되며 저장중 응집현상이 발생하여 바람직하지 않다.

<72> 또한, 상기의 안료 페이스트 조성물에서는 경화 촉매로서 디부틸틴옥사이드 같은 주석 화합물을 사용할수 있다. 상기의 주석 화합물의 사용량은 0.7 내지 2.3 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량% 이다. 상기의 주석 화합물의 함량이 0.7 중량% 미만이면 양이온 전착도장 조성물의 전착도장후 소부건조시 경화성이 취약하여 기계적 물성 및 내화학적 물성이 취약해 지며, 2.3 중량%를 초과하면 소부건조시 경화 밀도가 높아져 내화학적 물성은 향상되나 내충격성 및 굴곡성등 기계적 물성의 저하를 초래하기 때문에 바람직 하지 않다.

<73> 이에 더하여, 상기의 안료페이스트 조성물의 안료/안료분쇄 비이클의 고휘분 비는 1/0.20 내지 1/0.45, 바람직하게는 1/0.25 내지 1/0.35 이다. 안료페이스트 조성물의 안료/안료분쇄 비이클의 고휘분 비가 1/0.20 미만이면 양이온 전착 도장 조성물의 건조 도막의 기계적 물성 및 화학적 물성이 저하되며, 1/0.45를 초과하면 안료페이스트 조성물의 안정성이 저하되어 응집현상이 발생한다.

<74> 이하에 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이들 실시예에 국한되는 것은 아님이 이해되어야 한다.

<75> 합성예 1

<76> 하기 표 1에 나타난 화합물을 사용하여 양이온성 아크릭 공중합체 수지를 제조하였다.

<77> 【표 1】

성 분	중량부
에틸렌글리콜모노부틸에테르	34.7
부틸아크릴레이트	6.2
스티렌	29.3
(N,N-디메틸)아미노에틸메타크릴레이트	5.9
2-하이드록시에틸아크릴레이트	11.8
메틸메타크릴레이트	1.8
이소보닐메타크릴레이트	4.1
에틸렌글리콜모노부틸에테르	0.9
아조비스이소부티로니트릴	0.7
에틸렌글리콜모노부틸에테르	1.9
아조비스이소부티로니트릴	0.7

<78> 에틸렌글리콜모노부틸에테르 34.7부를 합성 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서 110℃로 유지한 다음, 부틸아크릴레이트 6.2부, 스티렌 29.3부, (N,N-디메틸)아미노에틸메타크릴레이트 5.9부, 2-하이드록시에틸아크릴레이트 11.8부, 메틸메타크릴레이트 1.8부, 이소보닐메타크릴레이트 4.1부 혼합액을 115℃에서 4시간에 걸쳐 적하하였다. 또한

아조비스이소부티로니트릴 0.7부와 에틸렌글리콜모노부틸에테르 1.9부 혼합액을 편넬을 통하여 1시간에 걸쳐 적하하였고, 1시간 후에 아조비스부티로니트릴 0.7부와 에틸렌글리콜모노부틸에테르 1.9부 혼합액을 편넬을 통하여 1시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 완료후 3시간 동안 유지 반응시켜서 아민가가 30~40, 고형분이 60인 양이온성 아크릭 공중합체를 제조하였다.

<79> 합성예 2

<80> 하기 표 2에 나타난 화합물을 사용하여 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지를 제조하였다.

<81>

【표 2】

성 분	중 량 부
야자유(지방산)	9.9
스티렌-아릴알콜 공중합체	60.3
크실렌	1.9
에틸렌글리콜모노부틸에테르	27.9

<82> 야자유(지방산) 9.9부와 스티렌-알릴알콜 공중합체 60.3부를 플라스크에 넣고 140℃로 승온하여 녹인 후, 220℃까지 승온하여 유지 반응시켜 산값이 4이하, 고형분이 70인 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지를 제조하였다.

<83> 합성예 3

<84> 하기 표 3에 나타난 화합물을 사용하여 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트와 인산의 반응화합물을 제조하였다.

<85>

【표 3】

성 분	중 량 부
망간포스페이트	4.08
인산	1.0
이온교환수	35.72

<86> 플라스크에 망간포스페이트 4.08 중량부, 이온교환수 35.72 중량부를 투입하고 60℃로 승온하여 1시간 교반한 후 40℃에서 인산 1.0 중량부를 투입한 다음 30분 유지하였다.

<87> 실시예 1

<88> 하기 표 4에 나타난 성분으로부터 양이온성 전착 수지를 제조하였다.

<89>

【표 4】

성 분	중 량 부
EPIKOTE 828CD*1	27.1
PLACCEL 205*2	9.7
비스페놀 A	7.9
메틸이소부틸케톤	2.4
벤질디메틸아민	0.15
(N,N-디메틸)아미노에틸메타크릴레이트를 포함하는 양이온성 수지(합성예 1)	9.0
스티렌-아릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르 교환 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지(합성예 2)	1.6
차단된 폴리이소시아네이트 가교 결합체*3	
디에틸렌트리아민과 메틸이소부틸케톤으로부터 유도된 디케티민(메틸이소부틸 케톤중의 73% 고형분)	40.5
N-메틸에탄올아민	3.0
	2.6

<90> *1) 에피클로로 하이드린과 비스페놀 A를 반응시켜 제조한 에폭시 수지로서 금호셀화

학(주)으로부터 시판되며, 에폭시 당량은 약 188이다.

<91> *2) 다이셀 코포레이션(DICEL Corp. from Japan)으로부터 시판되는 폴리카프로락톤 디올이다.

<92> *3) 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제는 다음 성분들의 혼합물로부터 제조되었다. 폴리메틸렌-폴리페닐이소시아네이트 및 디페닐메틸-4,4-다이소시아네이트를 함유하는 혼합물(HD 폴리우레탄(주)(Korea)의 Polymeric MDI(PAPI-135K)로서 상업적으로 구입 가능하다)을 디에틸렌글리콜모노부틸에테르로 절반 캐핑(half blocking)시킨 다음 이 생성물을 트리메틸올 프로판과 3:1의 몰 비율로 반응시켜 형성한 폴리우레탄 가교결합제이다.

<93> 하기 표 5에 나타난 성분으로 양이온성 전착 수지 분산액을 제조하였다.

<94> 【표 5】

성분	중량부
본 실시예에 따른 양이온 전착 수지	39.25
아세트산	0.45
10% 망간포스페이트와 인산의 반응화합물(합성예3)	3.5
양이온성 계면활성제*1	0.53
탈이온수	56.27

<95> *1) 양이온성 계면활성제는 Air Products and Chemical Inc. 으로부터 시판되는 XS-139로서 상업적으로 구입 가능하다.

<96> 1-(a) 양이온성 전착 수지의 제조

<97> EPIKOTE 828CD 27.1부, PLACCEL 205 9.7부, 비스페놀 A 7.9부 및 메틸이소부틸케톤 2.4부를 반응 용기에 도입시킨 다음, 질소 대기 하에서 140℃로 승온한 후 벤질디메틸

아민 0.04부를 가하고 다시 승온시켜 210℃로 가열하였다. 환류 온도에서 약 30분 동안 반응을 수행하여 물을 제거하였다. 반응 혼합물을 160℃로 냉각시킨 다음 1시간 30분 유지 반응 후 145℃로 냉각하여 벤질디메틸아민 0.11부를 가하였다. 145℃에서 약 2시간 30분 반응시켜서 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온 전착 합성 수지를 제조한 후, 상기에 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온 전착 합성 수지에 같은 온도에서 (N,N-디메틸)아미노 에틸메타크릴레이트를 포함하는 양이온성 수지 9.0부, 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1.6부 및 캐핑된 이소시아네이트 가교결합제 40.5부를 순서대로 서서히 투입하고, 100~110℃에서 디에틸렌트리아민과 메틸이소부틸케톤으로부터 유도된 디케티민(메틸이소부틸케톤 중의 73% 고형분) 3.0부, N-메틸에탄올아민 2.6부를 가한 다음 125℃에서 1시간 유지 반응시켜 양이온성 전착 수지를 제조하였다.

<98> 1-(b) 양이온성 전착 수지의 분산액 제조

<99> 상기의 탈이온수 56.27부, 아세트산(빙초산) 0.45부, 10% 망간포스페이트와 인산의 반응화합물(합성예3) 3.5부, 양이온성 계면활성제 XS-139 0.53부를 차례로 넣고 균일하게 한 다음 양이온성 전착 수지 39.25부를 서서히 가하여 고속으로 교반시킴으로써 수분산화시켰다. 한편 60℃에서 약 60mmHg의 감압하에 용제 추출 작업을 행하여 저비점 유기 용제를 제거하고 이 수분산 수지를 규조토 여과함으로써 고형분 함량이 36%, 평균 입자 크기가 60nm 이하의 양이온성 전착 수지의 수분산액을 얻었다. 수득한 양이온성 전착 수지의 수분산액중의 유기 용제의 함량은 약 0.3%이었다.

<100> 1-(c) 안료 분쇄 비이클의 제조

<101> 안료 분쇄 비이클은 다음 표 6에 나타난 비스페놀 A의 폴리글리시딜에테르, 부분적

으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제 및 유기3급 아민산염 등을 사용하여 제조하였다.

<102>

【표 6】

성분	중량부
EPIKOTE 3004CD*1	29.0
프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트	10.0
부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제*2	12.0
에틸렌글리콜모노부틸에테르	33.0
유기3급아민산염*3	14.0
탈이온수	2.0

<103> *1) 금호셀화학(주)에서 시판하는 비스페놀 A의 폴리글리시딜에테르(에폭시 당량 900-1200)를 사용하였다.

<104> *2) 2,4-톨루엔이소시아네이트 54.3부와 2-에틸헥산을 40.7부로 40℃이하에서 3시간 반응시킨 후, 메틸이소부틸케톤 5.0부를 넣고 희석하여 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제를 사용하였다.

<105> *3) 디메틸에탄올아민 15.5부와 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제 56.7부를 상온에서 2시간 반응시킨 후, 80℃에서 NCO피크가 없어짐을 확인한 후 락트산 (88% 순도) 17.4부와 탈이온수 3.5부, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 7.0부를 넣고 60℃에서 1시간 반응시켜 유기3급 아민산염을 수득하여 사용하였다.

<106> EPIKOTE 3004CD 29.0부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 10.0부를 반응 용기에 넣고 110~120℃ 까지 승온하여 균일하게 완전 용해시켰다. 이어서 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제 12.0부를 넣고 1시간 유지 반응시킨 후 에틸렌글리콜

모노부틸에테르 33.0부를 넣었다. 반응 혼합물을 80~90℃ 까지 승온하여 유기3급 아민 산염 14.0부와 탈이온수 2.0부를 넣고 산값이 약 0.8 정도 될 때까지 유지 반응시켜 안료분쇄 비이클을 제조하였다. 이 때, 상기 비스페놀 A의 폴리글리시딜에테르의 에폭시 당량은 900 내지 1200이었다.

<107> 1-(d) 안료페이스트 조성물의 제조

<108> 카본 블랙 0.6 중량부, 이산화 티탄(TiO_2) 22.05 중량부, 비스무스 트리옥사이드 4.51 중량부, 이온교환수 45 중량부, 디부틸틴 옥사이드 1.7 중량부 및 알루미늄 실리케이트 16.77 중량부, 안료 분쇄 비이클 25 중량부의 혼합물을 비드밀(bead mill)에서 입도 $15\mu\text{m}$ 이하로 분쇄하여 안료페이스트 조성물을 제조하였다. 이때 안료페이스트 조성물의 고형분은 50% 이며, 안료/안료분쇄 비이클의 고형분 비는 1/0.27 이었다.

<109> 이 안료페이스트 조성물 110 중량부, 양이온성 전착 수지의 분산액 403 중량부 및 탈이온수 392 중량부를 균일하게 교반하고 희석하여 양이온 전착 도장 조성물을 제조하였다.

<110> 실시예 2

<111> 하기 표 7에 나타난 성분을 사용하여 또 다른 양이온성 전착 수지의 분산액을 제조하였다.

<112>

【표 7】

성분	중량부
EPIKOTE 829*1	27.1
비스페놀 A	17.6
크실렌	2.4
벤질디메틸아민	0.15
(N,N-디메틸)아미노에틸메타크릴레이트를 포함하는 양이온성수지(합성예 1)	9.0
스티렌-아릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르 교환 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지(합성예 2)	1.6
차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제*2	
디에틸렌트리아민과 메틸이소부틸케톤으로부터 유도된 디케티민(메틸 이소부틸케톤중의 73% 고형분)	40.5
N-메틸에탄올아민	3.0
	2.6

<113> *1) 에피클로로 히드린과 비스페놀 A를 반응시켜 제조한 에폭시 수지 금호셀화학(주)으로부터 시판되며, 에폭시 당량은 약 188이다.

<114> *2) 톨루엔 디이소시아네이트(80/20 2.4/2.6-이성체혼합물)를 2-에틸헥산올로 절반 캐핑시킨 다음 이 생성물을 트리메틸올프로판과 3:1의 몰 비율로 반응시켜 형성한 폴리우레탄 가교결합제. 가교결합제는 메틸 이소부틸 케톤 중의 용액으로서 존재한다.

<115> 하기 표 8에 나타난 성분으로부터 양이온성 전착 수지 분산액을 제조하였다.

<116> 【표 8】

성분	중량부
본 실시예에 따른 양이온 전착 수지	39.00
락트산	1.09
10% 망간포스페이트와 인산의 반응화합물(합성예3)	3.5
양이온성 계면활성제*1	0.53
탈이온수	55.89

<117> *1) 양이온성 계면활성제는 Air Products and Chemical로부터 시판되는 XS-139로서

상업적으로 구입 가능하다.

<118> 2-(a)양이온성 전착 수지의 제조

<119> EPIKOTE 829 27.1부, 비스페놀 A 17.6부 및 크실렌 2.4부를 반응 용기에 도입시킨 다음, 질소 대기 하에서 140℃로 승온한 후 벤질디메틸아민 0.04부를 가하고 다시 승온시켜 210℃로 가열하였다. 환류 온도에서 약 30분 동안 반응을 수행하여 물을 제거하였다. 반응 혼합물을 160℃로 냉각시킨 다음 1시간 30분 유지 반응 후 145℃로 냉각하여 벤질디메틸아민 0.11부를 가하였다. 145℃에서 약 2시간 30분 반응시켜서 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성 수지를 제조한 수, 상기 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성 수지에, 상기 온도에서 (N,N-디메틸)아미노에틸 메타크릴레이트를 포함하는 양이온성 수지 9.0부, 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1.6부 및 캐핑된 이소시아네이트 가교결합제 40.5부를 순서대로 서서히 투입하고, 100~110℃에서 디에틸렌트리아민과 메틸이소부틸케톤으로부터 유도된 디케티민(메틸이소부틸케톤 중의 73% 고형분) 3.0부, N-메틸에탄올아민 2.6부를 가한 다음 125℃에서 1시간 유지 반응시켜 양이온성 전착 수지를 제조하였다.

<120> 2-(b)양이온성 전착 수지의 분산액 제조

<121> 상기의 탈이온수 55.89부, 88% 락트산 1.09부, 양이온성 계면활성제 XS-139 0.53부, 10% 망간포스페이트와 인산의 반응화합물(합성예3) 3.5부를 차례로 넣고 균일하게 한 다음 양이온성 전착 수지 39.0부를 서서히 가하여 고속 교반시킴으로써 수분산화시켰다. 한편 60℃에서 약 60mmHg의 감압하에 용제 추출 작업을 행하여 저비점 유기 용제를 제거하고 이 수분산 수지를 규조토 여과함으로써, 고형분 함량이 36%, 평균 입자

크기가 60nm 이하의 양이온성 전착 수지의 수분산액을 얻을 수 있었다. 수득한 양이온성 전착 수지의 유기 용제의 함량은 약 0.3%이었다.

<122> 2-(c) 안료 분쇄 비이클의 제조

<123> 안료 분쇄 비이클은 하기 표 9에 나타난 비스페놀 A의 폴리글리시딜에테르, 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제 및 유기3급 아민산염 등을 사용하여 다음과 같이 제조하였다.

<124>

【표 9】

성 분	중 량 부
EPIKOTE 3004CD*1	29.0
프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트	10.0
부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제*2	12.0
에틸렌글리콜모노부틸에테르	33.0
유기3급아민산염*3	14.0
탈이온수	2.0

<125> *1) 금호셀화학(주)에서 시판하는 비스페놀 A의 폴리글리시딜에테르(에폭시 당량 900 내지 1200)

<126> *2) 2,4-톨루엔이소시아네이트 54.3부와 2-에틸헥산을 40.7부를 40℃ 이하에서 3시간 반응시킨 후, 메틸이소부틸케톤 5.0부를 넣고 희석하여 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교 결합체를 사용하였다.

<127> *3) 디메틸에탄올아민 15.5부와 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합

제 56.7부를 상온에서 2시간 반응시킨 후, 80℃에서 NCO 피크가 없어짐을 확인한 후 락트산(88%) 17.4부와 탈이온수 3.5부, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 7.0부를 넣고 60℃에서 1시간 반응시켜 유기3급 아민산염을 수득하여 사용하였다.

<128> EPIKOTE 3004CD 29.0부, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 10.0부를 반응용기에 넣고 100~120℃ 까지 승온하여 균일하게 완전 용해시켰다. 이어서 부분적으로 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제 12.0부를 넣었다. 반응 혼합물을 80~90℃까지 승온하여 유기3급 아민산염 14.0부와 탈이온수 2.0부를 넣고 산값이 약 1정도 될 때까지 유지 반응시켜 분산성 및 저장 안전성이 우수한 안료 분쇄 비이클을 제조하였다.

<129> 2-(d) 안료페이스트 조성물의 제조

<130> 카본 블랙 0.6 중량부, 이산화 티탄(TiO_2) 22.05 중량부, 비스무스 트리옥사이드 4.51 중량부, 이온교환수 45 중량부, 디부틸틴 옥사이드 1.7 중량부 및 알루미늄 실리케이트 16.77 중량부, 안료 분쇄 비이클 25 중량부의 혼합물을 비드밀(bead mill)에서 입도 15 μm 이하로 분쇄하여 분산물인 안료페이스트 조성물을 제조하였다. 이때 안료페이스트 조성물의 고형분은 50% 이며, 안료/안료분쇄 비이클의 고형분 비는 1/0.27 이었다.

<131> 이 분산물 110 중량부, 양이온성 전착 수지의 분산액 403 중량부 및 탈이온수 392 중량부를 균일하게 교반하고 희석하여 양이온 전착 도장 조성물을 제조하였다.

<132> 비교예 1

<133> 실시예 1-(a)의 양이온성 전착 수지 조성에서 (N,N-디메틸)아미노에틸메타크릴레이트를 포함하는 양이온성 수지(합성예 1), 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지(합성예 2), 10% 망간포스페이트와 인산의

반응화합물(합성예3)가 첨가되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 합성된 수지를 사용하여 실시예 1과 같은 양이온성 전착 수지 분산액을 제조하였다. 또한, 실시예 1-(d)의 안료페이스트 조성물에서 비스무스 트리옥사이드를 제외하고 디부틸틴옥사이드 함량 0.5 중량부로 하여 안료페이스트 조성물을 제조하였다. 나머지는 실시예 1과 동일한 방식으로 수행하여 양이온 전착 도장 조성물을 제조하였다.

<134> 비교예 2

<135> 실시예 2-(a)의 양이온성 전착 수지 조성에서 (N,N-디메틸)아미노에틸 메타크릴레이트를 포함하는 양이온성 수지(합성예 1), 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지(합성예 2)가 첨가되지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2에서와 동일한 방법으로 합성된 수지를 사용하여 실시예2와 같은 양이온성 전착 수지 분산액을 제조하였다. 또한, 실시예 1-(d)의 안료페이스트 조성물에서 비스무스 트리옥사이드를 제외하고 디부틸틴옥사이드 함량 0.5 중량부로 하여 안료페이스트 조성물을 제조하였다. 나머지는 실시예 2에서와 동일한 방식으로 수행하여 양이온 전착 도장 조성물을 제조하였다.

<136> 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 수득한 전착 도장 조성물을 사용하여 온도 28℃, 통전 조건 200V에서 3분, 그리고 가열 경화 165℃에서 20분의 도장조건으로 전착 도장을하여 도막두께가 20 μm 로 수득된 필름의 물성을 평가하였다. 필름의 물성 시험 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

<137>

【표 10】

실시에 1, 2 및 비교예 1, 2의 전착 도장된 필름의 물성 시험 결과

항목	예	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2
도막외관		◎	◎	○	○
광택(60° 광택계)		64	63	73	75
연필경도 (미쯔비시유니)		3H	3H	HB	HB
부착성*1		◎	◎	◎	◎
내충격성*7 (1/2'x500 g x50cm)		OK	OK	OK	OK
내굴곡성*8 (만드렐코니컬)		OK	OK	OK	OK
내염수분무성*2		< 0.5mm	< 0.5mm	> 5mm	> 5mm
내온염수성*3		< 0.2mm	< 0.5mm	> 5mm	> 5mm
내수성*4		◎	◎	X	X
내용제성*5		◎	◎	△	△
내황변성*6		◎	◎	△	△
내후성*9		◎	◎	△	△

<138> *평가 : 우수◎, 양호○, 보통△, 불량X

<139> *1) 부착성 : 가로 1cm ×세로 1cm 내에 1mm ×1mm cross cut하여 테이핑 테스트하였다.

<140> *2) 내염수분무성 : 35℃, 5% NaCl 용액으로 1000시간 분무, 24시간 방치 후 테이핑 테스트를 하여 테이핑부의 박리폭을 조사하였다.

<141> *3) 내온염수성 : 50℃, 5% NaCl 용액에 240시간 침적후 테이핑 테스트를 하여 테이핑부의 박리폭을 조사하였다.

<142> *4) 내수성 : 50℃ 온수에 240시간 침적후 도막외관을 확인하였다.

<143> *5) 내용제성 : 메틸이소부틸케톤 용제로 왕복 20회 문질러서 도막이 이상 유무를

관찰하였다.

<144> *6) 내황변성 : 전착 도장된 시판 위에 백색의 소부어나멜 도료를 도장하여 150℃
×40분 초과 경화 건조시킨 후, 상도의 황변 정도를 평가하였다.

<145> *7) 내충격성 : 듀폰식 내충격성 시험기로 5회 실시하여 4회 이상 도막이 파괴되지
않는 것을 OK로 평가하였다.

<146> *8) 내굴곡성 : 만드렐코니컬(Mandrel Conical) 내굴곡성 시험기로 5회 실시하여 4
회 이상 도막에 크랙이 형성되지 않는 것을 OK로 평가하였다.

<147> *9) 내후성 : W.O.M(Wether-O-Meter)로 200시간 시험하여 광택 및 색차를 평가하였
다.

<148> 상기 표 10 에서 알 수 있는 바와 같이, (N,N-디메틸)아미노에틸 메타크릴레이트를
포함하는 양이온성 수지(합성예 1)와 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화
반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지(합성예 2)를 포함하고 망간 포스페이트(합성예3)
를 함유하는 실시예 1 및 2의 양이온성 수지분산액과 납화합물 대신에 비스무스 화합물
을 함유하는 안료페이스트 조성물을 사용하여 형성된 도막은 내식성 및 내온염수성이 특
히 우수하고 외관, 내황변성 내후성 등이 우수한 반면, 이들을 포함하지 않는 비교예 1
및 2의 양이온 전착 도장 조성물을 사용하여 형성된 도막은 외관이 양호하였지만 실시예
1 및 2보다는 내식성 및 내온염수성이 떨어지고, 내황변성, 및 내후성은 보통이었다. 또
한, 연필 경도의 면에서도, 실시예 1 및 2의 양이온 전착 도장 조성물을 사용하여 형성
된 도막이, 비교예 1 및 2의 양이온 전착 도장 조성물을 사용하여 형성된 도막보다 우수
하였다.

【발명의 효과】

- <149> 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 양이온 전착 도장 조성물 중에 양이온 전착 수지 분산액은 내식성을 향상시킬수 있는 금속염을 함유하고 유기 용제 함량이 0.3%이하로서 유기 용제의 함량을 최소화하였고, 안료페이스트 조성물에 납화합물 대신에 비스무스 화합물을 도입하여 전착 도장후 형성된 도막은, 내식성등 내화학적물성이 특히 우수하고 도막 외관, 내황변성, 내후성 및 경도 등의 면에서 도막 물성이 향상되는 반면, 기타의 다른 우수한 물성들은 그대로 유지된다.
- <150> 이상과 같이 본 발명에 따라 제조된 양이온 전착 수지 분산액을 사용하여 양이온 전착 도장 조성물을 제조하면 안료페이스트 조성물을 기존에 적용하던 것을 그대로 적용하더라도 내식성이 향상되고 유기 용제의 함량을 감소시킬 수 있는 효과를 얻을 수 있게 된다. 또한 본 발명에 따라 제조된 안료페이스트 조성물을 사용하여 양이온 전착 도장 조성물을 제조하면 양이온 전착 수지 분산액을 기존에 적용하던 것을 그대로 적용하더라도 납이 포함되지 않으므로 환경 친화적이고, 내식성, 내화학적 물성 등의 도막 물성이 향상되는 효과를 얻을 수 있게 된다.
- <151> 따라서, 본 발명에서는 양이온 전착 도장 조성물의 주성분인 양이온 전착 수지 분산액과 안료페이스트 조성물을 모두 본 발명에서 제시하는 성분으로 적용시 가장 우수한 효과를 얻을 수 있기는 하나, 이들 중 어느 하나의 성분만을 채용한 경우에도 향상된 효과를 얻을 수 있으므로 본 발명에 포함시키기로 한다.
- <152> 이상에서는 본 발명의 실시예에 따라 본 발명이 설명되었지만, 본 발명의 사상을

일탈하지 않는 범위 내에서 다양한 변형이 가능함은 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자라면 명확히 인지할 수 있을 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

(a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 40 내지 60 중량%, (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 5 내지 10 중량%, (c) 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1 내지 3 중량%, 및 (d) 차단된 폴리이소시아네이트 경화제 30 내지 50 중량%로부터 유기 용제의 존재 하에서 제조된 양이온성 전착 수지 35 내지 45 중량부;

탈이온수 55 내지 65 중량부;

중화제용 산 0.3 내지 1.5 중량부;

이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트(manganese phosphate)와 산(acid)의 반응화합물 1 내지 5 중량부; 및

양이온성 계면활성제 0.5 내지 1 중량부를 혼합하여 제조된 수분산 용액을 포함하는 양이온 전착 수지 분산액.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 아크릭 양이온성 전착 수지는 부틸아크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸아크릴레이트, 스티렌, 메틸메타아크릴레이트 및 (N,N-디메틸)아미노에틸메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나에 의해 공중합된 수지인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 수지 분산액.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 고휘분의 함량이 30 내지 40 중량%이고, 평균 입자 크기가 60nm 이하인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 수지 분산액.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 유기 용제 함량이 0.5 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 수지 분산액.

【청구항 5】

(a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 40 내지 60 중량%, (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 5 내지 10 중량%, (c) 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1 내지 3 중량%, 및 (d) 차단된 폴리이소시아네이트 경화제 30 내지 50 중량%로부터 유기 용제의 존재 하에 양이온성 전착 수지를 제조하는 단계;

상기 양이온성 전착 수지 35 내지 45 중량부, 탈이온수 55 내지 65 중량부, 중화제용 산 0.3 내지 1.5 중량부, 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트(manganese phosphate)와 산(acid)의 반응화합물 1 내지 5 중량부 및 양이온성 계면활성제 0.5 내지 1 중량부를 혼합하여 수분산 용액을 제조하는 단계; 및

상기 수분산 용액으로부터 저비점의 유기 용제를 추출하여 제거하고 여과하는 단계를 포함하는 양이온 전착 수지 분산액의 제조 방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 망간포스페이트와 반응시키는 산이 인산(phosphoric acid),

초산, 개미산, 락트산 및 설팍산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 수지 분산액의 제조 방법.

【청구항 7】

(a) 안료분쇄 비이클 15 내지 30 중량% (b) 방청안료(anticorrosive pigment) 2 내지 6 중량% 및 (c) 디부틸틴옥사이드(dibutyl tin oxide) 0.7 내지 2.3 중량%를 포함하며 안료/안료분쇄 비이클의 고형분 비가 1/0.2 내지 1/0.45인 안료페이스트 조성물.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 안료 분쇄 비이클이 비스페놀 A의 폴리글리시딜에테르 25 내지 35 중량%, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 5 내지 12 중량%, 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제 8 내지 15 중량%, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 25 내지 40 중량%, 유기3급 아민산염 10 내지 20 중량% 및 탈이온수 0 내지 5 중량%로부터 제조된 것임을 특징으로 하는 안료페이스트 조성물.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 비스페놀A의 폴리글리시딜에테르는 에폭시 당량이 900 ~ 1200인 것을 특징으로 하는 안료페이스트 조성물.

【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 방청안료가 비스무스 하이드록사이드(bismuth hydroxide), 비스무스 트리옥사이드(bismuth trioxide), 비스무스 옥사이드(bismuth oxide), 알루미늄 트리-폴리포스페이트 하이드레이트(aluminium tri-polyphosphate hydrate) 및 마그네슘 알루미늄 하이드록사이드 카보네이트 하이드레이트(magnesium aluminium hydroxide

carbonate hydrate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 안료 페이스트 조성물.

【청구항 11】

(a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 40 내지 60 중량%, (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 5 내지 10 중량%, (c) 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1 내지 3 중량%, 및 (d) 차단된 폴리이소시아네이트 경화제 30 내지 50 중량%로부터 유기 용제의 존재 하에서 제조된 양이온성 전착 수지 35 내지 45 중량부;

탈이온수 55 내지 65 중량부;

중화제용 산 0.3 내지 1.5 중량부;

이온교환수에서 10% 농도로 회석된 망간포스페이트(manganese phosphate)와 산(acid)의 반응화합물 1 내지 5 중량부; 및

양이온성 계면활성제 0.5 내지 1 중량부를 혼합하여 제조된 수분산 용액 및 안료 페이스트 조성물을 포함하는 양이온 전착 도장 조성물.

【청구항 12】

제11항에 있어서, 상기 안료페이스트 조성물이 (a) 안료분쇄 비이클 15 내지 30 중량% (b) 방청 안료(anticorrosive pigment) 2 내지 6 중량% 및 (c) 디부틸틴옥사이드(dibutyl tin oxide) 0.7 내지 2.3 중량%를 포함하며 안료/안료분쇄 비이클의 고형분 비가 1/0.2 내지 1/0.45인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 도장 조성물.

【청구항 13】

제12항에 있어서, 상기 안료 분쇄 비이클이 비스페놀 A의 폴리글리시딜에테르 25 내지 35 중량%, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 5 내지 12 중량%, 부분적으로 차단된 이소시아네이트 가교결합제 8 내지 15 중량%, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 25 내지 40 중량%, 유기3급 아민산염 10 내지 20 중량% 및 탈이온수 0 내지 5 중량%로부터 제조된 것임을 특징으로 하는 양이온 전착 도장 조성물.

【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 비스페놀A의 폴리글리시딜에테르는 에폭시 당량이 900 ~ 1200인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 도장 조성물.

【청구항 15】

제12항에 있어서, 상기 방청 안료가 비스무스 하이드록사이드(bismuth hydroxide), 비스무스 트리옥사이드(bismuth trioxide), 비스무스 옥사이드(bismuth oxide), 알루미늄 트리-폴리포스페이트 하이드레이트(aluminium tri-polyphosphate hydrate) 및 마그네슘 알루미늄 하이드록사이드 카보네이트 하이드레이트(magnesium aluminium hydroxide carbonate hydrate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 도장 조성물.

【청구항 16】

(a) 에폭시-아미노 부가 반응된 양이온성 전착 합성수지 40 내지 60 중량%, (b) 아미노기 함유 아크릭 양이온성 전착 수지 5 내지 10 중량%, (c) 스티렌-알릴알콜 공중합체와 지방산의 에스테르화 반응으로 합성된 지방산 에스테르 수지 1 내지 3 중량%, 및

(d) 차단된 폴리이소시아네이트 경화제 30 내지 50 중량%로부터 유기 용제의 존재 하에 양이온성 전착 수지를 제조하는 단계;

상기 양이온성 전착 수지 35 내지 45 중량부, 탈이온수 55 내지 65 중량부, 중화제용 산 0.3 내지 1.5 중량부, 이온교환수에서 10% 농도로 희석된 망간포스페이트 (manganese phosphate)와 산(acid)의 반응화합물을 1 내지 5 중량부 및 양이온성 계면활성제 0.5 내지 1 중량부를 혼합하여 수분산 용액을 제조하는 단계;

상기 수분산 용액으로부터 저비점의 유기 용제를 추출하여 제거하고 여과하여 양이온 전착 수지 분산액을 제조하는 단계; 및

상기 양이온 전착 수지 분산액과 안료페이스트 조성물을 혼합하는 단계를 포함하는 양이온 전착 도장 조성물의 제조 방법.

【청구항 17】

제16항에 있어서, 상기 망간포스페이트와 반응시키는 산이 인산(phosphoric acid), 초산, 개미산, 락트산 및 설판산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 도장 조성물의 제조 방법.

【청구항 18】

제16항에 있어서, 상기 용제를 추출하는 단계는 40 내지 80℃ 온도 범위, 30 내지 90 mmHg의 압력 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양이온 전착 도장 조성물의 제조 방법.

【청구항 19】

제16항에 있어서, 상기 중화제용 산이 아세트산, 락트산, 인산 및 포름산으로 이루

어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 도장 조성물의 제조 방법.

【청구항 20】

양이온 전착 수지 분산액; 및

(a) 안료분쇄 비이클 15 내지 30 중량% (b) 방청안료(anticorrosive pigment) 2 내지 6 중량% 및 (c) 디부틸틴옥사이드(dibutyl tin oxide) 0.7 내지 2.3 중량%를 포함하며 안료/안료분쇄 비이클의 고형분 비가 1/0.2 내지 1/0.45인 안료페이스트 조성물을 포함하는 양이온 전착 도장 조성물.

【청구항 21】

제20항에 있어서, 상기 방청안료가 비스무스 하이드록사이드(bismuth hydroxide), 비스무스 트리옥사이드(bismuth trioxide), 비스무스 옥사이드(bismuth oxide), 알루미늄 트리-폴리포스페이트 하이드레이트(aluminium tri-polyphosphate hydrate) 및 마그네슘 알루미늄 하이드록사이드 카보네이트 하이드레이트(magnesium aluminium hydroxide carbonate hydrate)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 양이온 전착 도장 조성물.